

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 26 JAN 2005

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 61 151.7

Anmeldetag:

22. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE**Bezeichnung:**Ruthenium-Heterogenkatalysator und Verfahren zur
Hydrierung einer carbocyclischen aromatischen
Gruppe, insbesondere zur Herstellung eines
Bisglycidylethers der Formel I**IPC:**

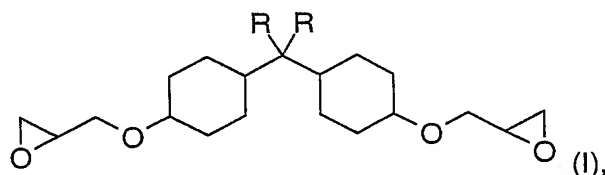
B 01 J, C 07 D, C 07 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 21. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag**Kahle**

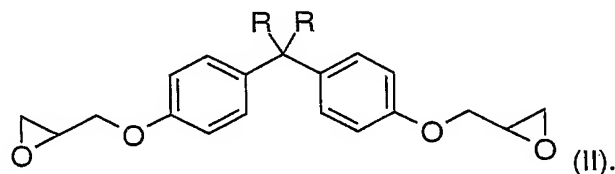
Ruthenium-Heterogenkatalysator und Verfahren zur Hydrierung einer carbocyclischen aromatischen Gruppe, insbesondere zur Herstellung eines Bisglycidylethers der Formel I

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Ruthenium-Heterogenkatalysator enthaltend Siliziumdioxid als Trägermaterial und ein Verfahren zur Hydrierung einer carbocyclischen aromatischen Gruppe zur entsprechenden carbocyclischen aliphatischen Gruppe, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines Bisglycidylethers der Formel I



15 in der R CH_3 oder H bedeutet, durch Kernhydrierung des entsprechenden aromatischen Bisglycidylethers der Formel II



20 Verbindung II mit R = H wird auch Bis[glycidylloxiphenyl]methan (Molgewicht: 312 g/mol) genannt.
Verbindung II mit R = CH_3 wird auch 2,2-Bis[p-glycidylloxiphenyl]propan (Molgewicht: 340 g/mol) genannt.

25 Die Herstellung von cycloaliphatischen Oxiranverbindungen I, die keine aromatischen Gruppen aufweisen, ist für die Herstellung licht- und witterungsbeständiger Lacksysteme von besonderem Interesse. Grundsätzlich sind derartige Verbindungen durch Hydrierung von entsprechenden aromatischen Verbindungen II herstellbar. Die Verbindungen I werden daher auch als "kernhydrierte" Bisglycidylether bezeichnet.

30 Die Verbindungen II sind als Bestandteile von Lacksystemen seit langem bekannt (siehe J.W. Muskopf et al. "Epoxy Resins" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM).

35 Problematisch ist jedoch die hohe Reaktivität der Oxirangruppen in der katalytischen Hydrierung. Unter den für die Hydrierung des aromatischen Kerns üblicherweise erfor-

2

derlichen Reaktionsbedingungen werden diese Gruppen häufig zu Alkoholen reduziert. Aus diesem Grunde muss man die Hydrierung der Verbindungen II unter möglichst milden Bedingungen durchführen. Dies bedingt naturgemäß jedoch eine Verlangsamung der gewünschten Aromatenhydrierung.

5

US-A-3,336,241 (Shell Oil Comp.) lehrt zur Herstellung cycloaliphatischer Verbindungen mit Epoxygruppen die Hydrierung von entsprechenden aromatischen Epoxyverbindungen mit Rhodium- und Rutheniumkatalysatoren. Die Aktivität der Katalysatoren nimmt nach einer Hydrierung so stark ab, dass in einem technischen Verfahren der Katalysator nach jeder Hydrierung gewechselt werden muss. Zudem lässt die Selektivität der dort beschriebenen Katalysatoren zu wünschen übrig.

10

15

DE-A-36 29 632 und DE-A-39 19 228 lehren die selektive Hydrierung der aromatischen Molekülteile von Bis[glycidylphenoxy]methan bzw. von 2,2-Bis[4-glycidylphenoxy]propan an Rutheniumoxidhydrat. Hierdurch wird die Selektivität der Hydrierung bezüglich der zu hydrierenden aromatischen Gruppen verbessert. Auch nach dieser Lehre empfiehlt es sich jedoch, den Katalysator nach jeder Hydrierung zu regenerieren, wobei sich die Abtrennung des Katalysators von der Reaktionsmischung als problematisch erweist.

20

25

EP-A-678 512 (BASF AG) lehrt die selektive Hydrierung der aromatischen Molekülteile von aromatischen Verbindungen mit Oxirangruppen an Rutheniumkatalysatoren, vorzugsweise Rutheniumoxidhydrat, in Gegenwart von 0,2 bis 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf den Reaktionsansatz. Durch die Anwesenheit von Wasser wird zwar die Abtrennung des Katalysators von der Reaktionsmischung erleichtert, die übrigen Nachteile dieser Katalysatoren wie verbesserungswürdige Standzeit werden hierdurch jedoch nicht behoben.

30

EP-A-921 141 und EP-A1-1 270 633 (beide Mitsubishi Chem. Corp.) betreffen die selektive Hydrierung von Doppelbindungen in bestimmten Epoxyverbindungen in Gegenwart von Rh- und/oder Ru-Katalysatoren mit bestimmter Oberfläche bzw. in Gegenwart von Katalysatoren enthaltend Metalle der Platin-Gruppe.

35

JP-A-2002 226380 (Dainippon) offenbart die Kernhydrierung von aromatischen Epoxyverbindungen in Gegenwart geträgerter Ru-Katalysatoren und einem Carbonsäureester als Lösungsmittel.

40

JP-A2-2001 261666 (Maruzen Petrochem.) betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Kernhydrierung aromatischer Epoxidverbindungen in Gegenwart von bevorzugt auf Aktivkohle oder Aluminiumoxid geträgerten Ru-Katalysatoren.

3

Ein Artikel von Y. Hara et al. in Chem. Lett. 2002, Seiten 1116ff, betrifft die „Selective Hydrogenation of Aromatic Compounds Containing Epoxy Group over Rh/Graphite“.

5 Tetrahedron Lett. 36, 6, Seiten 885-88, beschreibt die stereoselektive Kernhydrierung von substituierten Aromaten unter Verwendung von kolloidalem Ru.

JP 10-204002 (Dainippon) betrifft die Verwendung spezifischer, insbesondere Alkalimetall-dotierter Ru-Katalysatoren in Kernhydrierungsverfahren.

10 JP-A-2002 249488 (Mitsubishi) lehrt Hydrierverfahren, in denen ein Edelmetallträgerkatalysator verwendet wird, dessen Chlorgehalt unter 1500 ppm beträgt.

15 Die Verfahren des Standes der Technik haben den Nachteil, dass die eingesetzten Katalysatoren nur geringe Standzeiten aufweisen und in der Regel nach jeder Hydrierung aufwendig regeneriert werden müssen. Auch lässt die Aktivität der Katalysatoren zu wünschen übrig, so dass unter den für eine selektive Hydrierung erforderlichen Reaktionsbedingungen nur geringe Raum-Zeit-Ausbeuten, bezogen auf den eingesetzten Katalysator erhalten werden. Dies ist jedoch im Hinblick auf die hohen Kosten für Ruthenium und damit für den Katalysator wirtschaftlich nicht vertretbar.

20 EP-A2-814 098 (BASF AG) betrifft u.a. Verfahren zur Kernhydrierung organischer Verbindungen in Gegenwart spezieller geträgerter Ru-Katalysatoren.

25 WO-A2-02/100538 (BASF AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von bestimmten cycloaliphatischen Verbindungen, die Seitenketten mit Epoxidgruppen aufweisen, durch heterogen-katalytische Hydrierung einer entsprechenden Verbindung, die wenigstens eine carbocyclische, aromatische Gruppe und wenigstens eine Seitenkette mit wenigstens einer Epoxid-Gruppe aufweist, an einem Ruthenium-Katalysator.

30 Der Ruthenium-Katalysator ist erhältlich durch

- 35 i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschliessendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,
- ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C,

wobei man und Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt.

40

WO-A2-02/100538 lehrt, dass es sich bei den eingesetzten Verbindungen „sowohl um monomere als auch um oligomere oder polymere Verbindungen handeln“ kann (Seite 9 oben).

WO-A2-02/100538 lehrt nichts über den Zusatz von Erdalkalimetallionen.

5

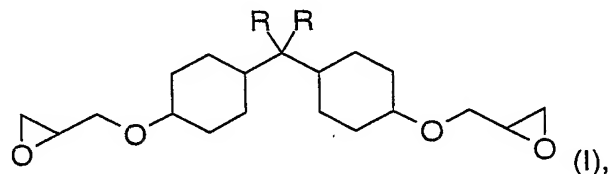
Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes selektives Verfahren für die Hydrierung aromatischer Gruppen zu den entsprechenden "kernhydrierten" Gruppen bereitzustellen, mit dem hohe Ausbeuten und Raum-Zeit-Ausbeuten [Produktmenge / (Katalysatorvolumen • Zeit)] ($\text{kg}/(\text{l} \cdot \text{h})$), [Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)] ($\text{kg}/(\text{l}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{h})$), bezogen auf den eingesetzten Katalysator erreicht werden können und in welchem die eingesetzten Katalysatoren ohne Aufarbeitung mehrfach für Hydrierungen eingesetzt werden können. Insbesondere sollten gegenüber WO-A2-02/100538 höhere Katalysatorstandzeiten erreicht werden.

10

15

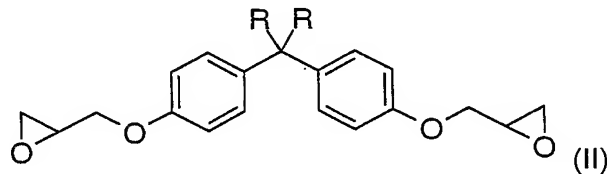
Demgemäß wurde ein Ruthenium-Heterogenkatalysator enthaltend Siliziumdioxid als Trägermaterial, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass die Katalysatoroberfläche Erdalkalimetallionen (M^{2+}) enthält, und ein Verfahren zur Hydrierung einer carbocyclischen aromatischen Gruppe zur entsprechenden carbocyclischen aliphatischen Gruppe, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung der Bisglycidylether der Formel I

20



in der R CH_3 oder H bedeutet, durch Kernhydrierung des entsprechenden aromatischen Bisglycidylethers der Formel II

25



gefunden, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass man den o.g. Ruthenium-Heterogenkatalysator einsetzt.

30

Ein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist das Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid. Unter dem Begriff "amorph" versteht man in diesem Zusammenhang, dass der Anteil kristalliner Siliziumdioxid-Phasen weniger als 10 % des Trägermaterials ausmacht. Die zur Herstellung der Katalysatoren ver-

wendeten Trägermaterialien können allerdings Überstrukturen aufweisen, die durch regelmässige Anordnung von Poren im Trägermaterial gebildet werden.

5 Die Katalysatoroberfläche der erfindungsgemäßen Katalysatoren enthält Erdalkalimetallionen (M^{2+}), also $M = \text{Be, Mg, Ca, Sr und/oder Ba}$, insbesondere Mg und/oder Ca , ganz besonders Mg .

10 Als Trägermaterialien kommen grundsätzlich amorphen Siliziumdioxid-Typen in Betracht, die wenigstens zu 90 Gew.-% aus Siliziumdioxid bestehen, wobei die verbleibenden 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, des Trägermaterials auch ein anderes oxidisches Material sein können, z.B. $\text{MgO, CaO, TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ oder Alkalimetalloxid.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Trägermaterial halogenfrei, d. h. der Gehalt an Halogen im Trägermaterial beträgt weniger als 500 Gew.-ppm.

Bevorzugt sind Trägermaterialien, die eine spezifische Oberfläche im Bereich von 30 bis 700 m^2/g , vorzugsweise 30 bis 450 m^2/g , (BET-Oberfläche nach DIN 66131) aufweisen.

20

Geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind dem Fachmann geläufig und kommerziell erhältlich (siehe z.B. O.W. Flörke, "Silica" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Edition on CD-ROM). Sie können sowohl natürlichen Ursprungs als auch künstlich hergestellt worden sein. Beispiele für geeignete

25

amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind Kieselgele, Kieselgur, pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Katalysatoren Kieselgele als Trägermaterialien auf.

30

Je nach Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Trägermaterial unterschiedliche Gestalt aufweisen. Sofern das Verfahren als Suspensionsverfahren ausgestaltet ist, wird man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren üblicherweise das Trägermaterial in Form eines feinteiligen Pulvers einsetzen. Vorzugsweise weist das Pulver Teilchengrößen im Bereich von 1 bis 200 μm insbesondere 1 bis 100 μm auf. Bei Einsatz des Katalysators in Katalysatorfestbetten verwendet man

35 üblicherweise Formkörper aus dem Trägermaterial, die z.B. durch Extrudieren, Strangpressen oder Tablettieren erhältlich sind und die z.B. die Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern, Strängen, Ringen bzw. Hohlzylindern, Sternen und dergleichen aufweisen können. Die Abmessungen dieser Formkörper bewegen sich üblicherweise im Bereich von 1 mm bis 25 mm. Häufig werden Katalysatorstränge mit Strangdurchmessern von

40 1,5 bis 5 mm und Stranglängen von 2 bis 25 mm eingesetzt.

6

Der Gehalt an Ruthenium in den Katalysatoren kann über einen breiten Bereich variiert werden. In der Regel wird er wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,2 Gew.-% betragen und häufig einen Wert von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials und gerechnet als elementares Ruthenium, nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Ruthenium im Bereich von 0,2 bis 7 Gew. % und insbesondere im Bereich von 0,4 bis 5 Gew.-%, z.B. 1,5 bis 2 Gew.-%.

Der Gehalt an Erdalkalimetallions/en (M^{2+}) in der Katalysatoroberfläche beträgt bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, ganz besonders 0,1 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Siliziumdioxid-Trägermaterials.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Ruthenium-Katalysatoren erfolgt in der Regel dadurch, dass man zunächst das Trägermaterial mit einer Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung, im Folgenden als (Ruthenium)prekursor bezeichnet, in einer Weise behandelt, dass die gewünschte Menge an Ruthenium vom Trägermaterial aufgenommen wird. Bevorzugte Lösungsmittel sind hier Eisessig, Wasser oder Mischungen hiervon. Dieser Schritt wird im Folgenden auch als Tränken bezeichnet. Anschließend wird der so behandelte Träger unter Einhaltung der oben angegebenen Temperaturobergrenzen getrocknet. Gegebenenfalls wird dann der so erhaltene Feststoff erneut mit der wässrigen Lösung des Rutheniumprecursors behandelt und erneut getrocknet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die vom Trägermaterial aufgenommene Menge an Rutheniumverbindung dem gewünschten Rutheniumgehalt im Katalysator entspricht.

Das Behandeln bzw. Tränken des Trägermaterials kann in unterschiedlicher Weise erfolgen und richtet sich in bekannter Weise nach der Gestalt des Trägermaterials. Beispielsweise kann man das Trägermaterial mit der Prekursor-Lösung besprühen oder spülen oder das Trägermaterial in der Prekursor-Lösung suspendieren. Beispielsweise kann man das Trägermaterial in der wässrigen Lösung des Rutheniumprecursors suspendieren und nach einer gewissen Zeit vom wässrigen Überstand abfiltrieren. Über die aufgenommene Flüssigkeitsmenge und die Ruthenium-Konzentration der Lösung kann dann der Rutheniumgehalt des Katalysators in einfacher Weise gesteuert werden. Das Tränken des Trägermaterials kann beispielsweise auch dadurch erfolgen, dass man den Träger mit einer definierten Menge der Lösung des Rutheniumprecursors behandelt, die der maximalen Flüssigkeitsmenge entspricht, die das Trägermaterial aufnehmen kann. Zu diesem Zweck kann man beispielsweise das Trägermaterial mit der erforderlichen Flüssigkeitsmenge besprühen. Geeignete Apparaturen hierfür sind die zum Vermengen von Flüssigkeiten mit Feststoffen üblicherweise verwendeten Apparate (siehe Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 10. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, S. 405 ff.) beispielsweise Taumeltrockner, Tränktrommeln, Trommelmischer, Schaufelmischer und dergleichen.

Monolithische Träger werden üblicherweise mit den wässrigen Lösungen des Rutheniumprecursors gespült.

Die zum Tränken eingesetzten Lösungen sind vorzugsweise halogenarm, d.h. sie enthalten kein oder weniger als 500 Gew.-ppm insbesondere weniger als 100 Gew.-ppm Halogen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Als Rutheniumprecursoren werden daher neben RuCl_3 bevorzugt solche Rutheniumverbindungen eingesetzt, die kein chemisch gebundenes Halogen enthalten und die in dem Lösungsmittel hinreichend löslich sind. Hierzu zählen z.B. Ruthenium(III)nitrosylnitrat ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$), Ruthenium(III)acetat sowie die Alkalimetallruthenate(IV) wie Natrium- und Kaliumruthenat(IV).

Ganz besonders bevorzugter Ru-precursor ist Ru(III)acetat. Diese Ru-Verbindung ist üblicherweise gelöst in Essigsäure oder Eisessig, doch kann sie auch als Feststoff verwendet werden. Der erfindungsgemäße Katalysator kann ohne Verwendung von Wasser hergestellt werden.

Viele Rutheniumprecursoren werden kommerziell als Lösung angeboten, doch auch die übereinstimmenden Feststoffe können verwendet werden. Diese Precursoren können entweder mit der gleichen Komponente, als das angebotene Lösemittel, wie z.B. Salpetersäure, Essigsäure, Salzsäure, oder vorzugsweise mit Wasser gelöst oder verdünnt werden. Auch Mischungen von Wasser bzw. Lösemittel mit bis zu 50 Vol.-% eines oder mehrerer mit Wasser bzw. Lösemittel mischbarer organischer Lösungsmittel, z.B. Mischungen mit C_1 - C_4 -Alkanolen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol können verwendet werden. Alle Mischungen sollten so gewählt werden, dass eine Lösung oder Phase vorliegt. Die Konzentration des Rutheniumprecursors in den Lösungen richtet sich naturgemäß nach der aufzubringenden Menge an Rutheniumprecursor und der Aufnahmekapazität des Trägermaterials für die Lösung und liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%.

Das Trocknen kann nach den üblichen Verfahren der Feststofftrocknung unter Einhaltung der obengenannten Temperaturobergrenzen erfolgen. Die Einhaltung der erfindungsgemäßen Obergrenze der Trocknungstemperaturen ist für die Qualität, d.h. die Aktivität des Katalysators wichtig. Ein Überschreiten der oben angegebenen Trocknungstemperaturen führt zu einem deutlichen Verlust an Aktivität. Ein Kalzinieren des Trägers bei höheren Temperaturen, z.B. oberhalb 300°C oder gar 400°C , wie es im Stand der Technik vorgeschlagen wird, ist nicht nur überflüssig sondern wirkt sich auch nachteilig auf die Aktivität des Katalysators aus. Zur Einreichung hinreichender Trocknungsgeschwindigkeiten erfolgt die Trocknung in der Regel bei erhöhter Temperatur z.B. bei wenigstens 40°C , insbesondere wenigstens 70°C und speziell wenigstens 100°C .

Die Trocknung des mit dem Rutheniumprecursor getränkten Feststoffs erfolgt üblicherweise unter Normaldruck wobei zur Förderung der Trocknung auch ein verminderter Druck angewendet werden kann. Häufig wird man zur Förderung der Trocknung einen Gasstrom über bzw. durch das zu trocknende Gut leiten, z.B. Luft oder Stickstoff.

5

Die Trocknungsdauer hängt naturgemäß von dem gewünschten Grad der Trocknung und der Trocknungstemperatur ab und liegt in der Regel im Bereich von 1 h bis 30 h, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10 h.

- 10 Vorzugsweise führt man die Trocknung des behandelten Trägermaterials soweit, dass der Gehalt an Wasser bzw. an flüchtigen Lösungsmittelbestandteilen vor der anschließenden Reduktion weniger als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffs ausmacht. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich hierbei auf den Gewichtsverlust des Feststoffs, bestimmt bei einer Temperatur von 160°C, einem Druck von 1 bar und einer Dauer von 10 Min. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren weiter gesteigert werden.

- 20 Vorzugsweise erfolgt das Trocknen unter Bewegen des mit der Precursor-Lösung behandelten Feststoffs, beispielsweise durch Trocknen des Feststoffs in einem Drehrohr-Ofen oder einem Drehkugelofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

- 25 Die Überführung des nach dem Trocknen erhaltenen Feststoffs in seine katalytisch aktive Form erfolgt durch Reduzieren des Feststoffs bei den oben angegebenen Temperaturen in an sich bekannter Weise.

- 30 Zu diesem Zweck bringt man das Trägermaterial bei den oben angegebenen Temperaturen mit Wasserstoff oder einer Mischung aus Wasserstoff und einem Inertgas in Kontakt. Der Wasserstoffabsolutdruck ist für das Ergebnis der Reduktion von untergeordneter Bedeutung und wird in der Regel im Bereich von 0,2 bar bis 1,5 bar variiert werden. Häufig erfolgt die Hydrierung des Katalysatormaterials bei Wasserstoffnormaldruck im Wasserstoffstrom. Vorzugsweise erfolgt die Reduktion unter Bewegen des Feststoffs, beispielsweise durch Reduzieren des Feststoffs in einem Drehrohr-Ofen oder einem Drehkugelofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

- 40 Die Reduktion kann auch mittels organischer Reduktionsreagenzien wie Hydrazin, Formaldehyd, Formiaten oder Acetaten erfolgen.

Im Anschluss an die Reduktion kann der Katalysator zur Verbesserung der Handhabbarkeit in bekannter Weise passiviert werden, z.B. indem man den Katalysator kurzfris-

tig mit einem Sauerstoff-haltigen Gas, z.B. Luft, vorzugsweise jedoch mit einer 1 bis 10 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Inertgas Mischung behandelt. Auch CO₂ oder CO₂/O₂-Mischungen können hier angewendet werden.

- 5 Der aktive Katalysator kann auch unter einem inerten organischen Lösungsmittel, z.B. Ethylenglykol, aufbewahrt werden.

- 10 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators kann in einer bevorzugten Durchführungsform der Ruthenium-Katalysator-Vorläufer, z.B. wie oben hergestellt oder wie in WO-A2-02/100538 (BASF AG) beschrieben hergestellt, mit einer Lösung eines oder mehrerer Erdalkalimetall(II)salze imprägniert werden.

Bevorzugte Erdalkalimetall(II)salze sind entsprechende Nitrate, wie insbesondere Magnesiumnitrat und Calciumnitrat.

15

Bevorzugtes Lösungsmittel für die Erdalkalimetall(II)salze in diesem Imprägnierungsschritt ist Wasser. Die Konzentration des Erdalkalimetall(II)salzes im Lösungsmittel beträgt z.B. 0,01 bis 1 mol/Liter.

- 20 Z.B. wird der in einem Rohr eingebaute Ru/SiO₂-Katalysator mit einem Strom einer wässrigen Lösung des Erdalkalimetallsalzes kontaktiert. Der zu imprägnierende Katalysator kann auch mit einer überstehenden Lösung des Erdalkalimetallsalzes behandelt werden.

- 25 In der Regel findet so eine Sättigung des Ru/SiO₂-Katalysators, insbesondere seiner Oberfläche, mit dem oder den Erdalkalimetallion/en statt.

Überschüssiges Erdalkalimetallsalz und nicht immobilisierte Erdalkalimetallionen wird/werden vom Katalysator gespült (H₂O-Spülung, Katalysatorwaschung).

30

Für vereinfachte Handhabung, z.B. Einbau in einem Reaktorrohr, kann der erfindungsgemäße Katalysator nach der Imprägnierung getrocknet werden. Die Trocknung kann dafür in einem Ofen bei < 200°C, z.B. bei 50 bis 190°C, besonders bevorzugt bei < 140°C, z.B. bei 60 bis 130°C, durchgeführt werden.

35

Dieses Imprägnierungsverfahren kann ex situ oder in situ durchgeführt werden: Ex situ heißt vor Einbau des Katalysators in den Reaktor, in situ bedeutet im Reaktor (nach dem Katalysatoreinbau).

- 40 In einer Verfahrensvariante kann die Imprägnierung der Katalysatoroberfläche mit Erdalkalimetallionen auch in situ dadurch erfolgen, dass der Lösung des zu hydrierenden aromatischen Substrats (Edukts) Erdalkalimetallionen, z.B. in Form von gelösten Erd-

10

alkalimetallsalzen, zugegeben werden. Dazu wird z.B. die entsprechende Menge Salz zunächst in Wasser gelöst und dann dem in einem organischen Lösungsmittel gelöstem Substrat zugegeben.

- 5 Der Gehalt der Lösung des zu hydrierenden aromatischen Substrats an Erdalkalimetallionen beträgt im Allgemeinen 1 bis 100 Gew.-ppm, insbesondere 2 bis 10 Gew.-ppm.

- 10 Gemäß einer Variante erweist es sich als besonders vorteilhaft, wenn im erfindungsgemäßen Hydrierverfahren der erfindungsgemäße Katalysator in Kombination mit einer Erdalkalimetallionen-haltigen Lösung des zu hydrierenden aromatischen Substrats eingesetzt wird.

- 15 Herstellungsbedingt liegt das Ruthenium in den erfindungsgemäßen Katalysatoren als metallisches Ruthenium vor. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (SEM oder TEM) haben ferner gezeigt, dass ein Schalenkatalysator vorliegt: Die Ruthenium-Konzentration innerhalb eines Katalysatorkorns nimmt von außen nach innen hin ab, wobei sich an der Kornoberfläche eine Rutheniumschicht befindet. In bevorzugten Fällen kann in der Schale mittels SAD (Selected Area Diffraction) und XRD (X-Ray Diffraction) kristallines Ruthenium nachgewiesen werden.

- 20 Durch die Verwendung halogenfreier Rutheniumprecursoren und Lösungsmittel bei der Herstellung liegt der Halogenidgehalt der erfindungsgemäßen Katalysatoren zudem unterhalb 0,05 Gew.-% (< 500 Gew.-ppm), bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

- 25 In diesem Dokument sind alle ppm-Angaben als Gewichtsanteile zu verstehen, soweit nichts anderes angegeben ist.

- 30 In einer ausgewählten Variante ist bevorzugt, dass das mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR bestimmte prozentuale Verhältnis der Q_2 - und Q_3 -Strukturen Q_2/Q_3 kleiner als 25, bevorzugt kleiner als 20, besonders bevorzugt kleiner als 15 ist. Dies bedeutet auch, dass der Kondensationsgrad des Silikas in dem verwendeten Träger besonders hoch ist.

- 35 Die Identifikation der Q_n -Strukturen ($n = 2, 3, 4$) und die Bestimmung des prozentualen Verhältnisses erfolgt mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR.

$\text{Q}_n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ mit $n = 1, 2, 3$ oder 4 .

- 40 Man findet Q_n für $n = 4$ bei $-110,8$ ppm, $n = 3$ bei $-100,5$ ppm und $n = 2$ bei $-90,7$ ppm (Standard: Tetramethylsilan) (Q_0 und Q_1 wurden nicht identifiziert). Die Analyse wird unter den Bedingungen des „magic angle spinning“ bei Raumtemperatur (20°C) (MAS

- 5 5500 Hz) mit Kreispolarisation (CP 5 ms) und unter Verwendung von dipolarer Entkopplung der ^1H durchgeführt. Wegen der teilweisen Überlagerung der Signale werden die Intensitäten über eine Linienformanalyse ausgewertet. Die Linienformanalyse wurde mit einem Standard Softwarepaket der Fa. Galactic Industries durchgeführt, wobei eine „least square fit“ iterativ berechnet wurde.

- 10 Vorzugsweise enthält das Trägermaterial nicht mehr als 1 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 0,5 Gew.-% und insbesondere < 500 Gew.-ppm an Aluminiumoxid, gerechnet als Al_2O_3 .

Da die Kondensation des Silikas auch durch Aluminium und Eisen beeinflusst werden kann, ist die Konzentration an Al(III) und Fe(II und/oder III) in Summe bevorzugt kleiner als 300 ppm, besonders bevorzugt kleiner 200 ppm.

- 15 Der Anteil an Alkalimetalloxid resultiert in der Regel aus der Herstellung des Trägermaterials und kann bis zu 2 Gew.-% betragen. Häufig beträgt er weniger als 1 Gew.-%. Geeignet sind auch Alkalimetalloxid-freie Träger (< 0,1 Gew.-%). Der Anteil an MgO , CaO , TiO_2 bzw. an ZrO_2 kann bis zu 10 Gew.-% des Trägermaterials ausmachen und beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%. Geeignet sind aber auch Trägermaterialien, die keine nachweisbaren Mengen dieser Metalloxide enthalten (< 0,1 Gew.-%).

- 20 Weil Al(III) und Fe(II und/oder III) in Silica eingebaut acid Zentren ergeben können, ist es bevorzugt, dass eine Ladungskompensierung bevorzugt mit Erdalkalimetallkationen (M^{2+} , $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) im Träger vorliegt. Dies bedeutet, dass das Gewichtsverhältnis von M(II) zu (Al(III) + Fe(II und/oder III)) größer ist als 0,5, bevorzugt > 1, besonders bevorzugt größer als 3.

Die römischen Zahlen in Klammern hinter dem Elementsymbol bedeuten die Oxidationsstufe des Elements.

- 30 Bei der carbocyclischen aromatischen Gruppe in der zu hydrierenden organischen Verbindung handelt es sich insbesondere um einen Benzolring, der Substituenten tragen kann.

- 35 Beispiele für Verbindungen mit einem Benzolring, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur entsprechenden Verbindung mit einem gesättigten carbocyclischen 6-Ring hydriert werden können sind in folgender Tabelle aufgelistet:

Edukt	Produkt
Benzol	Cyclohexan
Xylol	Dimethylcyclohexan
Phenol	Cyclohexanol

12

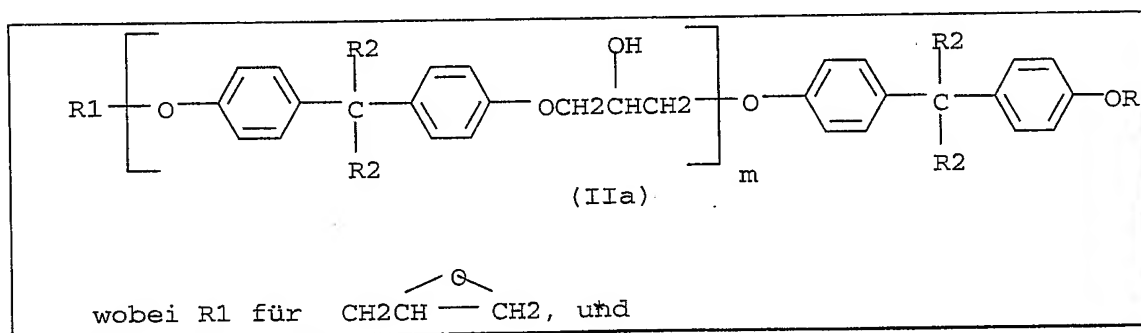
Edukt	Produkt
C ₁₋₁₀ -Alkyl-phenol	C ₁₋₁₀ -Alkyl-cyclohexanol
Bis(p-hydroxyphenyl)methan	Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan
Bis(p-hydroxyphenyl)dimethylmethan	Bis(4-hydroxycyclohexyl)dimethylmethan
Anilin	Cyclohexylamin
C ₁₋₁₀ -Alkyl-subst. Anilin	C ₁₋₁₀ -Alkyl-subst. Cyclohexylamin
N,N-di-C ₁₋₁₀ -Alkyl-anilin	N,N-di-C ₁₋₁₀ -Alkyl-cyclohexylamin
Diaminobenzol	Diaminocyclohexan
Bis(p-aminophenyl)methan	Bis(4-aminocyclohexyl)methan

Als Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemäße Hydrierverfahren sind z.B. auch folgende Substanzklassen und Stoffe zu nennen:

- 5 – Reaktionsprodukte aus Bisphenol A bzw. Bisphenol F oder vergleichbaren Alkylen- oder Cycloalkylen-verbrückten Bisphenol-Verbindungen mit Epichlorhydrin.

Bisphenol A bzw. Bisphenol F oder vergleichbare Verbindungen können mit Epichlorhydrin und Basen in bekannter Weise (z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial

- 10 Chemistry, 5th Edition, VCH (1987), Vol. A9, S. 547) zu Glycidylethern der allgemeinen Formel IIa umgesetzt werden,

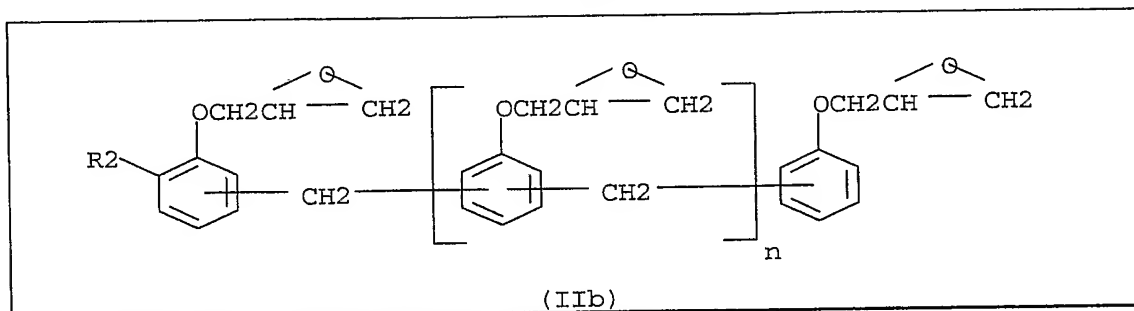


- 15 R² für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, z.B. Methyl, steht oder zwei an ein Kohlenstoffatom gebundene Reste R² eine C₃-C₅-Alkylengruppe bilden und m für Null bis 40 steht.

- Phenol- und Kresolepoxynovolake IIb

- 20 Novolake der allgemeinen Formel IIb sind durch säurekatalysierte Reaktion von Phenol bzw. Kresol und Umsetzung der Reaktionsprodukte zu den entsprechenden Glycidylethern erhältlich (s. z.B. Bis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]methan):

13



wobei R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für 0 bis 40 steht (siehe J.W. Muskopf et al. "Epoxy Resins 2.2.2" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM).

- 5 – Glycidylether von Reaktionsprodukten aus Phenol und einem Aldehyd:

Durch säurekatalysierte Umsetzung von Phenol und Aldehyden und anschließende Umsetzung mit Epichlorhydrin sind Glycidylether zugänglich, z.B. ist 1,1,2,2-Tetrakis-[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]ethan aus Phenol und Glyoxal zugänglich (siehe J.W. Muskopf et al. "Epoxy Resins 2.2.3" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM).

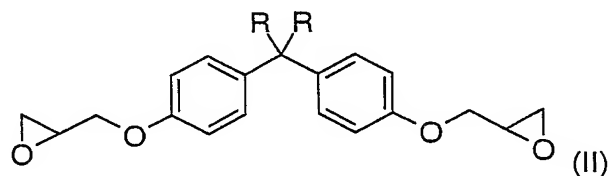
- Glycidylether von Phenol-Kohlenwasserstoffnovolacken, z.B. 2,5-Bis[(glycidyl-oxy)phenyl]octahydro-4,7-methano-5H-inden und dessen Oligomere.

- Aromatische Glycidylamine:

Beispielhaft sind die Triglycidylverbindung von p-Aminophenol, 1-(Glycidyl-oxy)-4-[N,N-bis(glycidyl)amino]benzol, und die Tetraglycidylverbindung von Methylendiamin Bis{4-[N,N-bis(2,3-epoxypropyl)amino]phenyl}methan zu nennen.

Im einzelnen sind weiterhin zu nennen: Tris[4-(glycidyl-oxy)phenyl]methan-Isomere und Glycidylester aromatischer Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, z.B. Phthalsäure- und Isophthalsäurediglycidylester.

In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden aromatische Bisglycidylether der Formel II



in der R CH_3 oder H bedeutet, kernhydriert.

Bevorzugt eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II weisen einen Gehalt an Chlorid und/oder organisch gebundenem Chlor von ≤ 1000 Gew.-ppm, insbesondere < 800 Gew.-ppm, z.B. 600 bis 1000 Gew.-ppm, auf.

5

Gemäß einer besonderen Ausführungsform dieser erfindungsgemäßen Verfahrensvariante wurde erkannt, dass es sich überraschenderweise zusätzlich als vorteilhaft erweist, wenn der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%, besonders weniger als 1,5 Gew.-%, ganz besonders weniger als 0,5 Gew.-%, aufweist.

10

Es wurde gemäß dieser besonderen Ausführungsform dieser erfindungsgemäßen Verfahrensvariante gefunden, dass der Oligomerengehalt im Feed einen entscheidenden Einfluss auf die Standzeit des Katalysators hat, d.h. der Umsatz bleibt länger auf hohem Niveau. Bei Einsatz eines z.B. destillierten und damit oligomerenarmen Bisglycidylethers II wird im Vergleich zu einer entsprechenden handelsüblichen Standardware (z.B.: ARALDIT GY 240 BD der Firma Vantico) eine verlangsamte Katalysatordeaktivierung beobachtet.

15

20

Der Oligomerengehalt der eingesetzten aromatischen Bisglycidylether der Formel II wird bevorzugt mittels GPC-Messung (Gel Permeation Chromatography) oder durch Ermittlung des Abdampfdruckstands festgestellt.

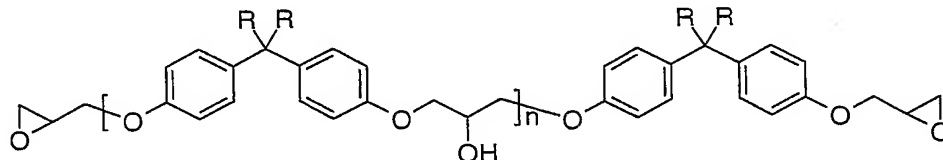
Der Abdampfdruckstand wird mittels Erhitzung des aromatischen Bisglycidylethers für 2 h auf 200°C und für weitere 2 h auf 300°C bei jeweils 3 mbar bestimmt.

25

Zu den weiteren jeweiligen Bedingungen zur Feststellung des Oligomerengehalts siehe unten.

30

Die entsprechenden oligomeren Bisglycidylether weisen im Allgemeinen ein per GPC-Messung bestimmtes Molgewicht im Bereich von 380 bis 1500 g/mol auf und besitzen z.B. folgende Strukturen (vgl. z.B. Journal of Chromatography 238 (1982), Seiten 385-398, Seite 387):



35

R = CH₃ oder H. n = 1, 2, 3 oder 4.

15

Die entsprechenden oligomeren Bisglycidylether weisen für $R = H$ ein Molgewicht im Bereich von 568 bis 1338 g/mol, insbesondere 568 bis 812 g/mol, und für $R = CH_3$ ein Molgewicht im Bereich von 624 bis 1478 g/mol, insbesondere 624 bis 908 g/mol, auf.

- 5 Die Abtrennung der Oligomere gelingt z.B. mittels Chromatographie bzw. im größeren Maßstab vorzugsweise destillativ, z.B. im Labormaßstab in einer Batchdestillation oder im technischen Maßstab in einem Dünnschichtverdampfer, bevorzugt in einer Kurzwegdestillation, jeweils unter Vakuum.
- Bei einer Batchdestillation zur Oligomerenabtrennung liegt z.B. bei einem Druck von
- 10 1 bar die Badtemperatur bei ca. 260°C und die Übergangstemperatur am Kopf bei ca. 229°C.

- 15 Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Hydrierung der Edukte, z.B. der Verbindungen II, in der Regel in flüssiger Phase. Die Hydrierung kann lösungsmittelfrei oder in einem organischen Lösungsmittel erfolgen. Aufgrund der z.T. hohen Viskosität der Verbindungen II wird man diese vorzugsweise als Lösung bzw. Mischung in einem organischen Lösungsmittel einsetzen.

- 20 Als organische Lösungsmittel kommen grundsätzlich solche in Betracht, die das Edukt, z.B. die Verbindung II, möglichst vollständig zu lösen vermögen oder sich mit dieser vollständig mischen und die unter den Hydrierungsbedingungen inert sind, d.h. nicht hydriert werden.

- 25 Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind cyclische und alicyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Dimethoxypropan, Dimethyldiethylenglykol, aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol, n-, 2-, iso- oder tert.-Butanol, Carbonsäureester wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, sowie aliphatische Etheralkohole wie Methoxypropanol.

- 30 Die Konzentration an Edukt, z.B. an Verbindung II, in der zu hydrierenden flüssigen Phase kann grundsätzlich frei gewählt werden und liegt häufig im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung/Mischung. Bei unter Reaktionsbedingung hinreichend fließfähigen Edukten kann man die Hydrierung auch in Ab-
- 35 wesenheit eines Lösungsmittels durchführen.

- 40 In einer Reihe von Fällen hat es sich bewährt, die Umsetzung in Gegenwart von Wasser durchzuführen. Der Anteil von Wasser kann, bezogen auf die zu hydrierende Mischung, bis zu 10 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, betragen.

Die eigentliche Hydrierung erfolgt üblicherweise in Analogie zu den bekannten Hydrierverfahren, wie sie im eingangs genannten Stand der Technik beschrieben werden.

Hierzu wird das Edukt, z.B. die Verbindung II, vorzugsweise als flüssige Phase, mit dem Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff in Kontakt gebracht. Der Katalysator kann dabei sowohl in der flüssigen Phase suspendiert werden (Suspensionsfahrweise) oder man führt die flüssige Phase über ein Katalysator-Fließbett (Fließbett-Fahrweise) oder ein Katalysator-Festbett (Festbettfahrweise). Die Hydrierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgestaltet werden. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Rieselreaktoren nach der Festbettfahrweise durch. Der Wasserstoff kann dabei sowohl im Gleichstrom mit der Lösung des zu hydrierenden Edukts als auch im Gegenstrom über den Katalysator geleitet werden.

Geeignete Apparaturen zur Durchführung einer Hydrierung nach der Suspensionsfahrweise als auch zur Hydrierung am Katalysatorfließbett und am Katalysatorfestbett sind aus dem Stand der Technik bekannt, z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, S. 135 ff. sowie aus P. N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM.

Die erfindungsgemäße Hydrierung kann sowohl bei Wasserstoffnormaldruck als auch bei erhöhtem Wasserstoffdruck, z.B. bei einem Wasserstoffabsolutdruck von wenigstens 1,1 bar, vorzugsweise wenigstens 10 bar durchgeführt werden. Im Allgemeinen wird der Wasserstoffabsolutdruck einen Wert von 325 bar und vorzugsweise 300 bar nicht überschreiten. Besonders bevorzugt liegt der Wasserstoffabsolutdruck im Bereich von 20 bis 300 bar.

Die Reaktionstemperaturen betragen im erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen wenigstens 30°C und werden häufig einen Wert von 200 °C nicht überschreiten. Insbesondere führt man das Hydrierverfahren bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 150°C, z.B. 40 bis 100°C, und besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 80°C durch.

Als Reaktionsgase kommen neben Wasserstoff auch wasserstoffhaltige Gase in Betracht, die keine Katalysatorgifte wie Kohlenmonoxid oder Schwefelhaltige Gase enthalten, z.B. Mischungen von Wasserstoff mit Inertgasen wie Stickstoff oder Reformergase, die üblicherweise noch flüchtige Kohlenwasserstoffe enthalten. Bevorzugt setzt man reinen Wasserstoff (Reinheit > 99,99 Vol.-%) ein.

Aufgrund der hohen Katalysatoraktivität benötigt man vergleichsweise geringe Mengen an Katalysator bezogen auf das eingesetzte Edukt. So wird man bei der diskontinuierlichen Suspensionsfahrweise in der Regel weniger als 5 mol-%, z.B. 0,2 mol-% bis 2 mol-% Ruthenium, bezogen auf 1 mol Edukt, einsetzen. Bei kontinuierlicher Ausgestaltung des Hydrierverfahrens wird man üblicherweise das zu hydrierende Edukt in

einer Menge von 0,05 bis 3 kg/(l(Katalysator)*h), insbesondere 0,15 bis 2 kg/(l(Katalysator)*h), über den Katalysator führen.

5 Selbstverständlich können die in diesem Verfahren eingesetzten Katalysatoren bei nachlassender Aktivität nach den für Edelmetallkatalysatoren wie Rutheniumkatalysatoren üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden regeneriert werden. Hier sind z. B. die Behandlung des Katalysators mit Sauerstoff wie in der BE 882 279 beschrieben, die Behandlung mit verdünnten, halogenfreien Mineralsäuren, wie in der US 4,072,628 beschrieben, oder die Behandlung mit Wasserstoffperoxid, z.B. in Form wässriger Lö-

10 sungen mit einem Gehalt von 0,1 bis 35 Gew.-%, oder die Behandlung mit anderen oxidierenden Substanzen, vorzugsweise in Form halogenfreier Lösungen zu nennen. Üblicherweise wird man den Katalysator nach der Reaktivierung und vor dem erneuten Einsatz mit einem Lösungsmittel, z. B. Wasser, spülen.

15 Beispiele

1. Herstellung erfindungsgemäßer Katalysatoren 1 bis 3

20 Eine definierte Menge des Trägermaterials wurde in einer Schale vorgelegt und mit 90-95 % der Menge einer Lösung von Ru(III)acetat (ca. 5 % Ru in 100 % Essigsäure) in Wasser getränkt, die vom Trägermaterial maximal aufgenommen werden kann. Folgende Träger wurden ausgewählt:

25 Kieselgel-Stränge (d = 3-4 mm, l = 1 bis 10 mm) mit einem SiO₂-Gehalt > 99,5 Gew.-% (0,3 Gew.-% Na₂O), einer spezifischen BET-Oberfläche von 169 m²/g, einer Wasseraufnahme von 0,95 ml/g und einem Porenvolumen von 0,7 ml/g (DIN 66131),

30 C15 von der Fa. Grace (BET Oberfläche 181 m²/g, Porenvolumen von 1,1 ml/g, Q₂/Q₃= 13 %, M(II) : (Al(III) + Fe(II und/oder III)) = 7,0), (M(II) = Ca(II) + Mg(II)), und

Davicat® S557 von der Fa. Grace-Davison (BET Oberfläche 340 m²/g, Porenvolumen von 1,1 ml/g, Q₂/Q₃= 8,8 %, M(II) : (Al(III) + Fe(II und/oder III)) = 4,6), (M(II) = Ca(II) + Mg(II)).

35 Der so jeweils enthaltende Stoff wurde bei 120° C über Nacht getrocknet. Der getrocknete Stoff wurde für 2 h bei 300° C im Wasserstoffstrom bei Normaldruck in einem Drehkugelofen reduziert. Nach Abkühlen und Inertisieren (N₂) wurde der Katalysator bei Raumtemperatur mit verdünnter Luft passiviert. Der reduzierte und passivierte Katalysator enthielt ca. 1,6 – 2 Gew.-% Ru, bezogen auf die Gesamtmasse des erhaltenen Katalysators.

40

TEM-Analyse:

Die Ruthenium-Konzentration innerhalb eines Katalysatorkorns des Katalysators nimmt von außen nach innen hin ab, wobei sich an der Kornoberfläche eine bis zu ca. 200 nm-dicke Ru-Schicht befindet. Im Innern des Katalysatorkorns sind die Ru-Teilchen bis zu ca. 2 nm groß. Unterhalb der Rutheniumschale werden stellenweise aggregierte und/oder agglomerierte Ru-Teilchen beobachtet. In diesem Bereich beträgt die Größe der Ru-Einzelteilchen bis zu ca. 4 nm. In der Schale wird mittels SAD kristallines Ruthenium nachgewiesen.

XRD Analyse ergibt eine Rutheniumkristallitgröße von ca. 8 nm.

Das Porenvolumen wurde mittels Stickstoff-Sorption nach DIN 66131 bestimmt.

Die Identifikation der Q_n - Strukturen ($n = 2, 3, 4$) und die Bestimmung des prozentualen Verhältnisses erfolgte mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR.

$Q_n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ mit $n = 1, 2, 3$ oder 4 .

Man findet Q_n für $n = 4$ bei $-110,8$ ppm, $n = 3$ bei $-100,5$ ppm und $n = 2$ bei $-90,7$ ppm (Standard: Tetramethylsilan) (Q_0 und Q_1 wurden nicht identifiziert). Die Analyse wurde unter den Bedingungen des „magic angle spinning“ bei Raumtemperatur (20°C) (MAS 5500 Hz) mit Kreispolarisation (CP 5 ms) und unter Verwendung von dipolarer Entkopplung der ^1H durchgeführt. Wegen der teilweisen Überlagerung der Signale wurden die Intensitäten über eine Linienformanalyse ausgewertet.

Tabellarische Übersicht:

	Katalysator 1 gleich Kat. B aus WO-A- 02/100538 (3 mm Stränge)	Katalysator 2 auf Basis Davicat® S557	Katalysator 3 auf Basis C15 (Grace)
N_2-Sorption:			
BET, m^2/g	117	341	181
Porendiameter, nm	24	11	19
Porenvolumen, ml/g	0,69	1,15	1,1
Fe + Al, ppm *)	400	125	47
(Ca+Mg) : (Fe+Al), ppm/ppm *)	0,1	4,6	7,0
^{29}Si -NMR (MAS)	30	9	13
Q_2/Q_3 , %			

*) Oxidationsstufen: Fe(II und/oder III), Al(III), Ca(II), Mg(II).

Der Träger von Katalysator A aus WO 02/100538 entspricht dem Träger von Katalysator B aus WO 02/100538 (gleiche chemische Zusammensetzung), mit dem Unterschied, dass die BET-Oberfläche $68 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen $0,8 \text{ ml/g}$ beträgt.

5

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Katalysatoren werden die Katalysatoren 1 bis 3 jeweils mit einer Mg^{2+} -Salz-Lösung, z.B. mit einer 80 mM (millimolaren) wässrigen $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung bei Raumtemperatur, für z.B. 15 Min., imprägniert. Der imprägnierte Katalysator wird mit Wasser gespült und bei 80°C getrocknet.

10

2. Herstellung der Katalysatoren A und B

Katalysator A (ohne Mg-Imprägnierung, nicht erfindungsgemäß)

15

Der Katalysator wurde in Anlehnung an WO-A2-02/100538 hergestellt.

Verwendet wurden Silica-Stränge (Durchmesser $d = 3 \text{ mm}$) mit einem SiO_2 -Gehalt $> 99,5 \text{ Gew.-%}$ ($0,3 \text{ Gew.-% Na}_2\text{O}$), einem Porenvolumen von $0,7 \text{ ml/g}$ (DIN 66131), mit einer BET-Oberfläche von ca. $118 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Wasseraufnahme von $0,87 \text{ g/g}$ Träger. Der Träger wurde in einer Schale vorgelegt und mit einer Ru-Acetat Lösung bei 95 % Wasseraufnahme getränkt. Das getränkte Produkt wurde bei 120°C über Nacht getrocknet. Die Reduktion verlief für 2 h bei 300°C im Wasserstoffstrom bei Normaldruck in einem Drehkugelofen. Nach Abkühlen und Inertisieren (N_2) wurde der Katalysator bei Raumtemperatur mit verdünnter Luft passiviert. Der so erhaltene Katalysator wurde so eingesetzt (= Katalysator A) oder in den Katalysator B umgewandelt (siehe unten).

20

25

Katalysator B (mit Mg-Imprägnierung, erfindungsgemäß)

30

Katalysator A (20 Gew.-%) wurde mit 80 Gew.-% einer $82,5 \text{ mM}$ Mg-Lösung ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) für 15 Min. bei Raumtemperatur imprägniert. Der imprägnierte Katalysator wurde mit Wasser gespült und bei 80°C getrocknet.

3. Hydrierbeispiele

35

Der Umsatz wurde mittels ^1H -NMR (Abnahme der Signale der aromatischen Protonen vs. Zunahme der Signale der aliphatischen Protonen) bestimmt. Der in den Beispielen angegebene Umsatz ist auf die Hydrierung der aromatischen Gruppen bezogen.

40

Die Bestimmung der Abnahme der Epoxidgruppen erfolgte durch Vergleich des Epoxidäquivalents (EEW) vor und nach der Hydrierung, bestimmt jeweils nach der Norm ASTM-D-1652-88.

20

Die Bestimmung von Ruthenium im vom THF und Wasser befreiten Austrag erfolgte mit AAS (Atomic Adsorption Spectroscopy).

Beispiel 1

5

In einem 300 ml Autoklaven wurden 150 g einer 30 Gew.-%igen Lösung 2,2-Di-[p-glycidoxiphenyl]-propan (Standardware, ARALDIT GY 240 BD der Firma Vantico, EEW = 182) in THF mit 3 Gew.-% Wasser bei 250 bar und 50°C 10 h umgesetzt. Es wurden jeweils 0,5 mol% (mol% Ru bezogen auf 2,2-Di-[p-glycidoxiphenyl]-propan) der Katalysatoren A und B eingesetzt. (Batchfahrweise). Nach Abschluss der Reaktion wurde nach destillativer Abtrennung von THF und Wasser Umsatz, Selektivität und Ru-Gehalt bestimmt.

10

Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%] (EEW)	Ru-Gehalt [ppm]
A	89	94 (199)	34
B	90	92 (203)	2

15

Das Beispiel zeigt:

1. Der Ru-Kontakt A ist ein leistungsfähiger Hydrierkontakt für aromatische Bisglycidylether.
2. Die Imprägnierung des Kontakts mit einem Magnesiumsalz (Kontakt B) verändert weder Aktivität noch Selektivität, erhöht jedoch die Stabilität erheblich.

20

Beispiel 2 (Vergleich)

Als Reaktor diente ein mit 75 ml Katalysator A befülltes, beheiztes Reaktionsrohr aus Edelstahl (Länge 0,8 m; Durchmesser 12 mm), das mit einer Zulaufpumpe für das Edukt und einem Abscheider mit Standhaltung für Probennahme und Abgasregelung ausgerüstet war.

25

In die Hydrierung wurde zunächst eine 30 Gew.-%ige Lösung 2,2-Di-[p-glycidoxiphenyl]-propan (destillierte Ware, EEW = 171) in THF eingesetzt, die 3 Gew.-% Wasser enthielt. Die Hydrierung wurde bei einer Katalysatorbelastung von 0,15 kg/l_{Kat.}*h, einem Zulauf/Umlauf-Verhältnis von 8, einer Temperatur von 50°C und einem Wasserstoffdruck von 250 bar gefahren. Der Reaktor wurde gesumpft betrieben. Nach einer Betriebszeit von 46 Stunden wurde ein Umsatz von 95,4 % bei einer Selektivität von 69,3 % (EEW = 255) erzielt. Die Versuchsfahrt wurde aufgrund intensiven Ru-Leachings (Ru-Gehalt im Austrag, ohne THF und Wasser : > 4 ppm) abgebrochen.

35

Das Beispiel zeigt:

1. Beim Einsatz eines geträgerten Ru-Kontakts wie Katalysator A in einer kontinuierlichen Fahrweise zeigt der Kontakt Leaching und ist somit bezüglich eines ökonomischen technischen Prozesses verbesserungswürdig.

5

Beispiel 3

Als Reaktor diente ein mit 75 ml Katalysator B befülltes, beheiztes Reaktionsrohr aus Edelstahl (Länge 0,8 m; Durchmesser 12 mm), das mit einer Zulaufpumpe für das Edukt und einem Abscheider mit Standhaltung für Probennahme und Abgasregelung ausgerüstet war.

In die Hydrierung wurde zunächst eine 30 Gew.-%ige Lösung 2,2-Di-[p-glycidoxyphenyl]-propan (destillierte Ware, EEW = 172) in THF eingesetzt, die 3 Gew.-% Wasser enthielt. Die Hydrierung wurde bei einer Kat.-Belastung von 0,15 kg/l_{kat}·h, einem Zulauf/Umlauf-Verhältnis von 8, einer Temperatur von 50°C und einem Wasserstoffdruck von 250 bar gefahren. Der Reaktor wurde gesumpft betrieben.

Nach einer Betriebszeit von 256 h wurden dem Feed 5 Gew.-ppm Mg (bezogen auf eingesetzten Bisglycidylether (= BGE), gerechnet 100 %) in Form von Mg(NO₃)₂·H₂O zugesetzt.

20

Nach einer Betriebszeit von 346 h wurde die BGE-Konzentration im Feed auf 40 % erhöht, die Mg-Konzentration jedoch beibehalten. Das Zulauf/Umlauf-Verhältnis betrug 11.

25

Die erzielten Umsätze, Selektivitäten und Ru-Konzentrationen im Reaktorausgang (ohne Lösungsmittel) können nachfolgender Tabelle entnommen werden.

Bi-lanz	Be-triebs-zeit [h]	Zulauf [g/h]	Um-lauf [g/h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ruthenium [ppm]	Bemerkungen
1	40	37,5	300	75,7	91,9	< 0,1	
2	64			81,7	90,7		
3	88			82,2	89,8		
4	112			85,6	89,9		
5	136			85,7	89,9		
6	160			86,4	90,4		
7	184			86,1	90,4		
8	208			86,8	89,5	0,4	
9	232			87,4	90,4	0,6	
10	256			83,3	90,3		Start Zugabe Mg-Salz

22

Bi-lanz	Be-triebs-zeit [h]	Zulauf [g/h]	Um-lauf [g/h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ruthenium [ppm]	Bemerkungen
11	280			82,5	89,8	~0,1	
12	304			79,4	90,2		
13	328			79,3	90,2	< 0,1	
14	352			78,8	90,6		
15	376	28,1		78,3	88,8		Start Feed 40%ig
16	400			81,5	88,9	~0,1	
17	424			79,3	88,8		
18	448			79,2	89,3		
19	472			79,8	88,4		
20	496			79,3	88,8	< 0,1	
21	520			79,6	89,3		Reduktion Mg-Zugabe auf 2,5 ppm
22	544			79,0	89,7		
23	568			78,6	88,4	0,4	
24	592			77,8	89,2	0,3	
25	616			79,5	90,7		Reduktion Mg-Zugabe auf 1,25 ppm
26	640			78,9	90,2	0,9	
27	664			77,8	91,1		
28	688			76,4	90,6	1,4	

Das Beispiel zeigt:

1. Die Mg-Imprägnierung führt dazu, dass der geträgerte Ru-Kontakt, wie im Batch-versuch gezeigt, auch in kontinuierlicher Betriebsweise erheblich an Stabilität gewinnt (Bilanz 1-7).
2. Nach einiger Zeit (~208 Stunden) ist ein leichtes Ru-Leaching zu beobachten (Bilanz 8-9). Ursache ist vermutlich das Herauswaschen des Magnesiums.
3. Dem kann entgegengewirkt werden, indem man dem Feed eine kleine Menge Mg-Salz beifügt (10-14). Der Ru-Gehalt im Austrag kann so < 0,1 ppm gehalten werden.
4. Unter diesen Bedingungen kann auch eine 40 %ige BGE-Lösung problemlos hydriert werden (Bilanz 15-20).
5. Reduziert man die beigelegte Mg-Menge allerdings deutlich unter 5 ppm (2,5 bzw. 1,25 ppm) so ist wieder leichtes (0,9 ppm) bzw. starkes (1,4 ppm) Leaching zu beobachten (Bilanz 21-28).

4. Zum Oligomerengehalt:

Erfindungsgemäß wurde auch erkannt, dass der Oligomerengehalt im Feed einen Einfluss auf die Standzeit des Katalysators hat: Bei Einsatz eines destillierten Feeds („oligomerenarmer“ Feed) wird im Vergleich zu einer handelsüblichen Standardware („oligomerenreicher“ Feed) eine verlangsamte Katalysatordeaktivierung beobachtet. Der Oligomerengehalt kann z.B. mittels GPC-Messung (Gel Permeation Chromatography) festgestellt werden:

Ware	„Monomer“	„Oligomere“	
	180 – <380 g/mol	380 – <520 g/mol	520 – 1500 g/mol
Standardware	89,98 %	2,05 %	7,97 %
Destillierte Ware	98,80 %	0,93 %	0,27 %

Molmasse von 2,2-Di-[p-glycidoxiphenyl]-propan: 340 g/mol

5. Beschreibung der GPC-Messbedingungen

Stationäre Phase: 5 Styroldivinylbenzolgelsäulen „PSS SDV linear M“ (je 300x8 mm) der Fa. PSS GmbH (Temperierung: 35°C).

Mobile Phase: THF (Fluss: 1,2 ml/Min.).

Eichung: MG 500-10 000 000 g/mol mit PS-Eichkit der Fa. Polymer Laboratories. Im

Oligomerbereich: Ethylbenzol / 1,3-Diphenylbutan / 1,3,5-Triphenylhexan / 1,3,5,7-Tetraphenyl-oktan / 1,3,5,7,9-Pentaphenyldekan.

Auswertegrenze: 180 g/mol. Detektion: UV (bei 254 nm) Spectra Series UV 100.

Die angegebenen Molmassen stellen wegen unterschiedlicher hydrodynamischer Volumina der einzelnen Polymertypen in Lösung Relativwerte bzgl. Polystyrol als Eichsubstanz und damit keine absoluten Größen dar.

6. Beschreibung der Methode zur Bestimmung des Abdampfrückstands

Von jeder Probe wurde jeweils ca. 0,5 g in ein Wägegglas eingewogen. Die Wägegläser wurden anschließend bei Raumtemperatur in einen plattenbeheizten Vakuumtrockenschrank gestellt und der Trockenschrank evakuiert. Bei einem Druck von 3 mbar wurde die Temperatur auf 200°C erhöht und die Probe für 2 h getrocknet. Für weitere 2 h wurde die Temperatur auf 300°C erhöht, anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und ausgewogen.

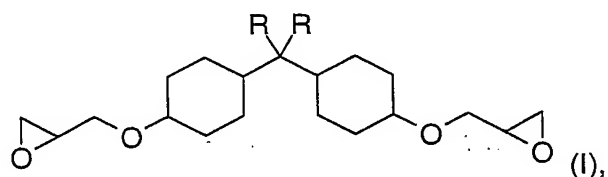
Der mittels dieser Methode bestimmte Rückstand (Oligomerengehalt) in Standardware (ARALDIT GY 240 BD der Firma Vantico) betrug 6,1 g.

Der mittels dieser Methode bestimmte Rückstand (Oligomergehalt) in destillierter Standardware betrug 0 g. (Destillationsbedingungen: 1 mbar, Badtemperatur 260°C und Übergangstemperatur am Kopf 229°C).

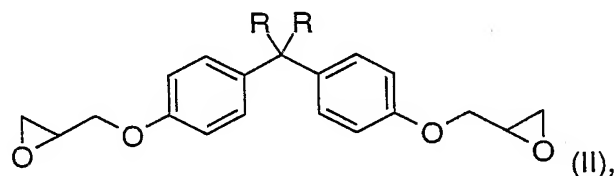
Ruthenium-Heterogenkatalysator und Verfahren zur Hydrierung einer carbocyclischen aromatischen Gruppe, insbesondere zur Herstellung eines Bisglycidylethers der Formel I

5 Zusammenfassung

Ruthenium-Heterogenkatalysator enthaltend Siliziumdioxid als Trägermaterial, wobei die Katalysatoroberfläche Erdalkalimetallionen (M^{2+}) enthält, und ein Verfahren zur Hydrierung einer carbocyclischen aromatischen Gruppe zur entsprechenden carbocyclischen aliphatischen Gruppe, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung der Bisglycidylether der Formel I



15 in der R CH_3 oder H bedeutet, durch Kernhydrierung des entsprechenden aromatischen Bisglycidylethers der Formel II



20 in dem man den o.g. Ruthenium-Heterogenkatalysator einsetzt.

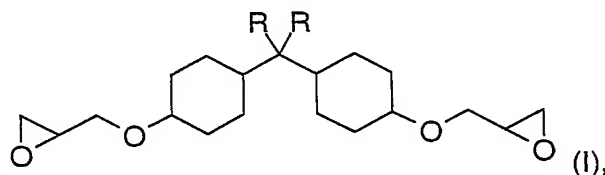
Patentansprüche

- 5 1. Ruthenium-Heterogenkatalysator enthaltend Siliziumdioxid als Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoroberfläche Erdalkalimetallionen (M^{2+}) enthält.
2. Ruthenium-Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoroberfläche Magnesiumionen (Mg^{2+}) enthält.
- 10 3. Ruthenium-Katalysator nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 0,1 bis 10 Gew.-% Ruthenium und die Katalysatoroberfläche 0,01 bis 1 Gew.-% des oder der Erdalkalimetallions/en (M^{2+}), jeweils bezogen auf das Gewicht des Siliziumdioxid-Trägermaterials, enthält.
- 15 4. Ruthenium-Katalysator nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 0,2 bis 5 Gew.-% Ruthenium und die Katalysatoroberfläche 0,05 bis 0,5 Gew.-% des oder der Erdalkalimetallions/en (M^{2+}), jeweils bezogen auf das Gewicht des Siliziumdioxid-Trägermaterials, enthält.
- 20 5. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man den Katalysator durch ein- oder mehrfache Tränkung des Trägermaterials mit einer Lösung eines Ruthenium(III)salzes, Trocknung und Reduktion herstellt.
- 25 6. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erdalkalimetallionen (M^{2+}) durch Imprägnierung eines vorläufigen Ruthenium-Heterogenkatalysators mit einer Lösung eines Erdalkalimetall(II)salzes in die Katalysatoroberfläche eingebracht werden.
- 30 7. Ruthenium-Katalysator nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lösung eines Erdalkalimetall(II)salzes um eine wässrige Lösung von Magnesiumnitrat oder Calciumnitrat handelt.
- 35 8. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid eine BET-Oberfläche im Bereich von 30 bis 700 m^2/g aufweist.
- 40 9. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator weniger als 0,05 Gew.-% Halogenid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält.



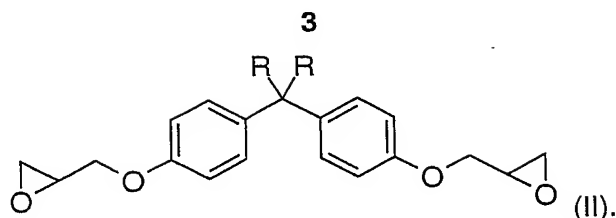
2

10. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Ruthenium als Schale an der Katalysatoroberfläche konzentriert ist.
- 5 11. Ruthenium-Katalysator nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Ruthenium in der Schale teilweise oder vollständig kristallin vorliegt.
- 10 12. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Erdalkalimetallion/en hochdispers in der Katalysatoroberfläche vorliegt/vorliegen.
- 15 13. Ruthenium-Heterogenkatalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Siliziumdioxid-Trägermaterial das mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR bestimmte prozentuale Verhältnis der Signalintensitäten der Q_2 - und Q_3 -Strukturen Q_2/Q_3 kleiner als 25 ist.
- 20 14. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Siliziumdioxid-Trägermaterial die Konzentration an Al(III) und $\text{Fe(II und/oder III)}$ in Summe kleiner 300 Gew.-ppm beträgt.
- 25 15. Verfahren zur Hydrierung einer carbocyclischen aromatischen Gruppe zur entsprechenden carbocyclischen aliphatischen Gruppe, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ruthenium-Heterogenkatalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 einsetzt.
- 30 16. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch zur Hydrierung eines Benzolrings zum entsprechenden carbocyclischen 6-Ring.
17. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung eines Bisglycidylethers der Formel I



35

in der R CH_3 oder H bedeutet, durch Kernhydrierung des entsprechenden aromatischen Bisglycidylethers der Formel II



- 5 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 10 Gew.-% aufweist.
- 10 19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 5 Gew.-% aufweist.
- 15 20. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomeren Bisglycidylether für $R = H$ ein Molgewicht im Bereich von 568 bis 1338 g/mol und für $R = CH_3$ ein Molgewicht im Bereich von 624 bis 1478 g/mol aufweisen.
- 20 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei Temperaturen von 30 bis 200 °C durchführt.
- 25 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei Wasserstoffabsolutdrücken im Bereich von 10 bis 325 bar durchführt.
- 30 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung an einem Katalysatorfestbett durchführt.
- 35 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung in flüssiger Phase, enthaltend den Katalysator in Form einer Suspension, durchführt.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man den aromatischen Bisglycidylether der Formel II als Lösung in einem gegenüber der Hydrierung inerten organischen Lösungsmittel einsetzt, wobei die Lösung 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittel, Wasser enthält.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung des zu hydrierenden Substrats eingesetzt wird, die Erdalkalimetallionen (M^{2+}) enthält.

4

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung des zu hydrierenden Substrats eingesetzt wird, die Magnesiumionen (Mg^{2+}) enthält.
- 5 28. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt der Lösung an Erdalkalimetallionen 1 bis 100 Gew.-ppm beträgt.
- 10 29. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt der Lösung an Erdalkalimetallionen 2 bis 10 Gew.-ppm beträgt.